

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2002293524 A**

(43) Date of publication of application: 09.10.02

(51) Int. Cl.

C01B 31/02

B01J 23/755

B01J 27/128

B82B 1/00

B82B 3/00

D01F 9/127

(21) Application number: **2001102671**

(22) Date of filing: **30.03.01**

(71) Applicant: **OSAKA GAS CO LTD**

(72) Inventor:
NISHINO HITOSHI
NAKAOKA HARUYUKI
MATSUI TAKEO

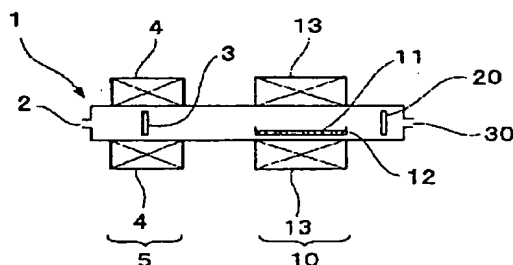
(54) **PRODUCTION METHOD OF VAPOR PHASE
GROWTH CARBON NANOTUBE AND ITS
APPARATUS**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a production method of carbon nanotubes such as a carbon nanotube, an amorphous carbon nanotube at a low temperature and a low cost.

SOLUTION: The carbon nanotube is obtained by heating the decomposition product obtained by contacting a carbon source with a thermal cracking catalyst which consists of nickel under heating and a metal catalyst and/or an iron halide by vapor phase growth. Or the amorphous carbon nanotube is obtained by heating the decomposition product with the iron halide and a thermal cracking resin by vapor phase growth.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-293524

(P2002-293524A)

(43) 公開日 平成14年10月9日 (2002.10.9)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
C 0 1 B 31/02	1 0 1	C 0 1 B 31/02	1 0 1 F 4 G 0 4 6
B 0 1 J 23/755		B 0 1 J 27/128	M 4 G 0 6 9
27/128		B 8 2 B 1/00	4 L 0 3 7
B 8 2 B 1/00		3/00	
3/00		D 0 1 F 9/127	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-102671(P2001-102671)

(22) 出願日 平成13年3月30日 (2001.3.30)

(71) 出願人 000000284

大阪瓦斯株式会社

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

(72) 発明者 西野 仁

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

大阪瓦斯株式会社内

(72) 発明者 中岡 春雪

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

大阪瓦斯株式会社内

(74) 代理人 100065215

弁理士 三枝 英二 (外8名)

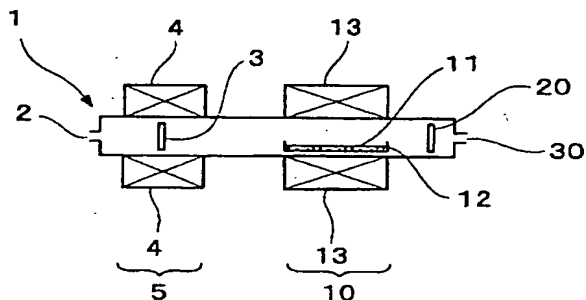
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 気相成長ナノスケールカーボンチューブ製造法及び装置

(57) 【要約】

【課題】 カーボンナノチューブ、アモルファスナノスケールカーボンチューブ等のナノスケールカーボンチューブを比較的低温で且つ低コストで製造する。

【解決手段】 炭素源をニッケルからなる熱分解触媒と加熱下接触させて得られる分解物と金属系触媒及び／又はハロゲン化鉄とを加熱して気相成長法によりカーボンナノチューブを得るか、または、該分解物、ハロゲン化鉄及び熱分解性樹脂を加熱して気相成長法によりアモルファスナノスケールカーボンチューブを得る。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素源をニッケルからなる熱分解触媒と加熱下接触させて得られる分解物と金属系触媒及び／又はハロゲン化鉄とを500～1000℃で加熱してカーボンナノチューブを得ることを特徴とするナノスケールカーボンチューブの製造方法。

【請求項2】 炭素源をニッケルからなる熱分解触媒に接触させる温度が、500～1000℃である請求項1に記載の製造方法。

【請求項3】 金属系触媒が、コバルト、ニッケル、鉄、これらの合金及び錯体並びに酸化鉄からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、ハロゲン化鉄が、塩化第1鉄、塩化第2鉄、 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ からなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項1または2に記載の製造方法。

【請求項4】 炭素源が、炭素数6～12の芳香族炭化水素、炭素数1～12の飽和脂肪族炭化水素及び炭素数2～5の不飽和脂肪族炭化水素からなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項1～3のいずれかに記載の製造方法。

【請求項5】 炭素源をニッケルからなる熱分解触媒と加熱下接触させて得られる分解物、ハロゲン化鉄及び熱分解性樹脂を500～1000℃で加熱してアモルファスナノスケールカーボンチューブを得ることを特徴とするナノスケールカーボンチューブの製造方法。

【請求項6】 熱分解性樹脂がフッ素樹脂であり、ハロゲン化鉄が塩化第1鉄、塩化第2鉄、 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、炭素源が炭素数6～12の芳香族炭化水素、炭素数1～12の飽和脂肪族炭化水素及び炭素数2～5の不飽和脂肪族炭化水素からなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項5に記載の製造方法。

【請求項7】 反応系内に銅金属を存在させる請求項5または6に記載の製造方法。

【請求項8】 ナノスケールカーボンチューブを製造するための製造装置であって、

- a)反応炉、
- b)該反応炉に備えられた炭素源導入口、
- c)該反応炉内に備えられたナノスケールカーボンチューブの合成反応領域、
- d)該合成反応領域を加熱するための加熱装置、
- e)上記反応炉内の、炭素源導入口とナノスケールカーボンチューブ合成反応領域との間の位置に備えられたニッケルからなる熱分解触媒及び
- f)該ニッケルからなる熱分解触媒を加熱するための加熱装置

を備えていることを特徴とする製造装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、いわゆる気相成長

法によりナノスケールカーボンチューブ、特にカーボンナノチューブ又はアモルファスナノスケールカーボンチューブを製造する方法及びそのための装置に関する【0002】 本明細書において、「ナノスケールカーボンチューブ」とは、チューブ状の炭素材料一般を指し、特にカーボンナノチューブ、チューブ壁がアモルファスカーボンからなるアモルファスナノスケールカーボンチューブ等を指し、更に、チューブ壁で囲まれた空間に金属化合物又は金属、例えば炭化鉄、鉄等が内包されているカーボンナノチューブ又はアモルファスナノスケールカーボンチューブを指す。

【0003】

【従来の技術】 従来、有機化合物を気化して気相中で熱分解して炭素生成物を得る方法が知られている。この方法を用いて、気相から直接炭素繊維を得る方法が知られていて、このナノスケールカーボンチューブは気相成長炭素繊維（Vapor Grown Carbon Fiber、以下「VGCF」と略することがある）といわれている。

【0004】 このVGCFは、炭素源である有機化合物を熱分解して得られる炭素が触媒の粒子を核として成長した繊維状炭素材料であり、その製造条件によって中空の繊維状炭素材料、特に、カーボンナノチューブを製造することができる。

【0005】 上記気相成長法において、炭素源として有機化合物は、熱分解性のもの、特に炭化水素であり、いずれも可能であり、低分子有機物であるベンゼンが一般的に使われている。また、触媒としては、鉄、ニッケル、コバルトなどの遷移金属が使われ、核としてなるべく微小な粒子を用いるために遷移金属を含む化合物が触媒とされ、それを水素還元雰囲気下で熱分解させて微粒子としている。

【0006】 この場合、有機化合物を気相中で熱分解して熱分解成分を発生させた後に、炭素成分を堆積させて炭素構造体を得るためには、約600℃程度の低温はカーボンナノチューブが得られず、少なくとも約800℃以上、一般には1200℃程度の高い温度が必要であることが知られている。

【0007】 上記従来の気相成長法による炭素繊維、にカーボンナノチューブの製造方法は、加熱処理の温度が約800～1200℃程度という高温であるために副生成物であるススのような炭素成分が多く生成する。また、高熱を要するので、ランニングコストが高くなるという問題もあった。

【0008】 更に、熱分解性樹脂と金属系触媒とを加熱処理することによりアモルファスナノスケールカーボンチューブを製造する方法も知られている（WO00/40509 PCT/JP99/06061）。しかし、この方法でも、炭素源がFE等の熱分解性樹脂の熱分解物であるため、チューブ壁部の厚さを大きくするためには、大量の原料が必要となり高コストとなる傾向がある。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、前記カーボンナノチューブ、アモルファスナノスケールカーボンチューブ等のナノスケールカーボンチューブを比較的低温で且つ低コストで製造することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、気相成長法によりカーボンナノチューブ、アモルファスナノスケールカーボンチューブ等のナノスケールカーボンチューブを製造する際に、炭素源である有機化合物を予めニッケルに接

触させることにより、上記問題を解決できることを見出した。
【0011】より詳しくは、本発明者らは、ナノスケールカーボンチューブの合成反応領域の上流側の前炉において、ニッケルからなる熱分解触媒を予め加熱し、炭素源であるベンゼンなどの有機化合物を該ニッケルからなる熱分解触媒に接触させて分解された炭素成分（該炭素源の分解物）を発生させ、それをカーボンナノチューブの生成反応に用いると、従来例えば1200℃程度の高

温を要する反応であっても、より低い温度、例えば1000℃以下程度の温度で、ススのような炭素成分の副生が少ない純度の高いカーボンナノチューブを製造することができることを見出した。
【0012】また、本発明者らは、PTFE等の熱分解性樹脂とハロゲン化鉄とを加熱処理してアモルファスナノスケールカーボンチューブを製造する方法においても、炭素源であるベンゼン等の有機化合物のような炭素源を該ニッケルからなる熱分解触媒に接触させて分解された炭素成分（炭素源の分解物）を発生させ、それをアモル

ファスナノスケールカーボンチューブのカーボン壁の生成反応に用いると、500℃～1000℃程度の低温での加熱処理によりアモルファスナノスケールカーボンチューブが得られ、しかも、得られるアモルファスナノスケールカーボンチューブの壁部の厚さを大きくできることを見出した。

【0013】更に、本発明者らは、上記PTFE等の熱分解性樹脂を用いる方法において、反応管内に銅金属を存在させると、銅金属を用いない場合に比べて、得られるアモルファスナノスケールカーボンチューブの内径が小さくなり、しかも、ニッケルからなる熱分解触媒を用いているためチューブ壁厚を大きくすることができることも見出した。

【0014】本発明は、かかる新たな知見に基づき、更に検討を加えて完成されたものであり、次のナノスケールカーボンチューブ製造法及びそのための装置を提供するものである。

【0015】項1 炭素源をニッケルからなる熱分解触媒と加熱下接触させて得られる分解物と金属系触媒及び／又はハロゲン化鉄とを500～1000℃で加熱して

カーボンナノチューブを得ることを特徴とするナノスケールカーボンチューブの製造方法。

【0016】項2 炭素源をニッケルからなる熱分解触媒に接触させる温度が、500～1000℃である上記項1に記載の製造方法。

【0017】項3 金属系触媒が、コバルト、ニッケル、鉄、これらの合金及び錯体並びに酸化鉄からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、ハロゲン化鉄が、塩化第1鉄、塩化第2鉄、 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ からなる群から選ばれる少なくとも1種である上記項1または2に記載の製造方法。

【0018】項4 炭素源が、炭素数6～12の芳香族炭化水素、炭素数1～12の飽和脂肪族炭化水素及び炭素数2～5の不飽和脂肪族炭化水素からなる群から選ばれる少なくとも1種である上記項1～3のいずれかに記載の製造方法。

【0019】項5 炭素源をニッケルからなる熱分解触媒と加熱下接触させて得られる分解物、ハロゲン化鉄及び熱分解性樹脂を500～1000℃で加熱してアモルファスナノスケールカーボンチューブを得ることを特徴とするナノスケールカーボンチューブの製造方法。

【0020】項6 熱分解性樹脂がフッ素樹脂であり、ハロゲン化鉄が塩化第1鉄、塩化第2鉄、 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、炭素源が炭素数6～12の芳香族炭化水素、炭素数1～12の飽和脂肪族炭化水素及び炭素数2～5の不飽和脂肪族炭化水素からなる群から選ばれる少なくとも1種である上記項5に記載の製造方法。

【0021】項7 反応系内に銅金属を存在させる上記項5または6に記載の製造方法。

【0022】項8 ナノスケールカーボンチューブを製造するための製造装置であって、

- a)反応炉、
- b)該反応炉に備えられた炭素源導入口、
- c)該反応炉内に備えられたナノスケールカーボンチューブの合成反応領域、
- d)該合成反応領域を加熱するための加熱装置、
- e)上記反応炉内の、炭素源導入口とナノスケールカーボンチューブ合成反応領域との間の位置に備えられたニッケルからなる熱分解触媒及び
- f)該ニッケルからなる熱分解触媒を加熱するための加熱装置

を備えていることを特徴とする製造装置。

【0023】

【発明の実施の形態】ニッケルからなる熱分解触媒

本発明で使用するニッケルからなる熱分解触媒は、ニッケル金属からなる触媒であり、その形状は特に限定されず、多数の穴をあけたニッケル板、ニッケル網、繊維状のニッケルを綿状にしたもの等がいずれも使用できる。これらのうちでも、炭素源であるガス状有機化合物との

接触を容易にすると共にガス状有機化合物の通過を容易にする観点から、ニッケル網の形態であるのが有利である。

【0024】ニッケル網を構成するニッケル線の太さないし幅は広い範囲から選択できるが、一般には0.025～2mm程度、特に0.025～0.05mm程度であるのが好ましい。また、網目開口部の形状は、種々の形状であり得るが、一般には方形であるのが製造上便利である。方形網目の一辺の長さは、50～500μm程度、特に50～200μm程度であるのが好ましいが、この範囲外であってもよい。

【0025】また、ニッケル網のサイズは、炭素源の分解に有効なサイズであればよく、反応炉の構造、炭素源の供給量等に応じて適宜選択すればよい。必要に応じて、上記網等の形状を有するニッケルからなる熱分解触媒を複数個使用することもできる。

【0026】本発明の製造装置

本発明のナノスケールカーボンチューブを製造するための製造装置は、

- a) 反応炉、
- b) 該反応炉に備えられた炭素源導入口、
- c) 該反応炉内に備えられたナノスケールカーボンチューブの合成反応領域、
- d) 該合成反応領域を加熱するための加熱装置、
- e) 上記反応炉内であって、炭素源導入口とナノスケールカーボンチューブ合成反応領域との間の位置に備えられたニッケルからなる熱分解触媒及び
- f) 該ニッケルからなる熱分解触媒を加熱するための加熱装置

を備えていることを特徴とする製造装置。

【0027】本発明に従って、ニッケルからなる熱分解触媒を使用してカーボンナノチューブ、アモルファスナノスケールカーボンチューブ等を製造するための装置の一例を示す模式図を、図1に示す。

【0028】反応炉1は、例えば石英管等からなる炉であり、従来から気相成長法において使用されている炉がいずれも使用できる。反応炉1の一端には炭素源である有機化合物を導入するための炭素源導入口2が備えられており、他端には反応炉内を真空にするための吸引口3が備えられている。

【0029】本発明のニッケルからなる熱分解触媒3は、反応炉1内の上流側、即ち、炭素源導入口2に近い位置に備えられており、加熱装置4で加熱される。ニッケルからなる熱分解触媒3は、炭素源導入口2から導入される炭素源（有機化合物）との接触が最も効率よく起きるように設置位置及び設置角度を選択するのが好ましい。反応炉1の上流部分、即ち、ニッケルからなる熱分解触媒3と加熱装置4が備えられている反応炉1の上流部分を前炉5とする。

【0030】また、反応炉の下流側には、カーボンナノ

チューブまたはアモルファスナノスケールカーボンチューブの合成反応領域10が備えられており、該合成反応領域10には、原料11を入れた原料仕込み皿12が置かれており、該原料11は加熱装置13で加熱される。

【0031】以下、上記のような製造装置を用いて、気相成長法により、カーボンナノチューブまたはアモルファスナノスケールカーボンチューブを製造する方法の代表例について説明する。

【0032】カーボンナノチューブの製造

- 10 本発明のカーボンナノチューブの製造方法は、炭素源をニッケルからなる熱分解触媒と加熱下接触させて得られる分解物と、金属系触媒及び／又はハロゲン化鉄とを加熱して気相成長法によりカーボンナノチューブを得ることを特徴とする。

- 【0033】上記炭素源としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭素数6～12の芳香族炭化水素、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ヘキサン等の炭素数1～12の飽和脂肪族炭化水素、エチレン、アセチレン等の炭素数2～5の不飽和脂肪族炭化水素等を例示できる。これらは1種単独で使用することも2種以上を組み合わせて使用することもできる。

- 【0034】金属系触媒としては、(a)コバルト、(b)ニッケル、(c)鉄、(d)コバルト、ニッケル、鉄の合金、(e)コバルト、ニッケル、鉄の錯体、例えばフェロセン、(f)酸化鉄等を例示でき、ハロゲン化鉄としては、塩化第1鉄、塩化第2鉄、 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 等の塩化鉄等を例示できる。これらは1種単独で使用することも2種以上を組み合わせて使用することもできる。

- 【0035】炭素源と金属系触媒及び／又はハロゲン化鉄との使用割合は、広い範囲から特に制限されことなく選択できるが、金属系触媒及び／又はハロゲン化鉄100重量部に対して、炭素源を10～5000重量部程度、特に50～300重量部程度とするのが好ましい。

- 【0036】本発明では、上記金属系触媒及び／又はハロゲン化鉄を粉末状で用い、これを例えば磁製ボート等に薄く広げて敷き詰め、反応炉1の合成反応領域10内に置く。次いで、反応炉1内を、不活性ガス雰囲気中、圧力を 10^{-5}Pa ～200kPa、特に0.1kPa～100kPa程度に調整し、上記金属系触媒及び／又はハロゲン化鉄を500～1000℃程度、特に500～700℃程度に加熱する。従来は、少なくとも800℃～1200℃程度まで加熱する必要があったが、本発明では従来より低い温度で済むため、ランニングコストが抑制できる。

- 【0037】また、このとき、(1)反応炉内の酸素濃度を、反応炉容積をA（リットル）とし酸素量をB（Ncc）とした場合の比 B/A が 1×10^{-10} ～ 1×10^{-1} となる濃度、特に 1×10^{-8} ～ 5×10^{-3} となる濃度に調整することもできる。ここで、酸素量Bの単位である「Ncc」は、気体の25℃での標準状態に換算したと

接触を容易にすると共にガス状有機化合物の通過を容易にする観点から、ニッケル網の形態であるのが有利である。

【0024】ニッケル網を構成するニッケル線の太さないし幅は広い範囲から選択できるが、一般には0.025～2mm程度、特に0.025～0.05mm程度であるのが好ましい。また、網目開口部の形状は、種々の形状であり得るが、一般には方形であるのが製造上便利である。方形網目の一辺の長さは、50～500μm程度、特に50～200μm程度であるのが好ましいが、この範囲外であってもよい。

【0025】また、ニッケル網のサイズは、炭素源の分解に有効なサイズであればよく、反応炉の構造、炭素源の供給量等に応じて適宜選択すればよい。必要に応じて、上記網等の形状を有するニッケルからなる熱分解触媒を複数個使用することもできる。

【0026】本発明の製造装置

本発明のナノスケールカーボンチューブを製造するための製造装置は、

- a) 反応炉、
- b) 該反応炉に備えられた炭素源導入口、
- c) 該反応炉内に備えられたナノスケールカーボンチューブの合成反応領域、
- d) 該合成反応領域を加熱するための加熱装置、
- e) 上記反応炉内であって、炭素源導入口とナノスケールカーボンチューブ合成反応領域との間の位置に備えられたニッケルからなる熱分解触媒及び
- f) 該ニッケルからなる熱分解触媒を加熱するための加熱装置

を備えていることを特徴とする製造装置。

【0027】本発明に従って、ニッケルからなる熱分解触媒を使用してカーボンナノチューブ、アモルファスナノスケールカーボンチューブ等を製造するための装置の一例を示す模式図を、図1に示す。

【0028】反応炉1は、例えば石英管等からなる炉であり、従来から気相成長法において使用されている炉がいずれも使用できる。反応炉1の一端には炭素源である有機化合物を導入するための炭素源導入口2が備えられており、他端には反応炉内を真空にするための吸引口3が備えられている。

【0029】本発明のニッケルからなる熱分解触媒3は、反応炉1内の上流側、即ち、炭素源導入口2に近い位置に備えられており、加熱装置4で加熱される。ニッケルからなる熱分解触媒3は、炭素源導入口2から導入される炭素源（有機化合物）との接触が最も効率よく起きるように設置位置及び設置角度を選択するのが好ましい。反応炉1の上流部分、即ち、ニッケルからなる熱分解触媒3と加熱装置4が備えられている反応炉1の上流部分を前炉5とする。

【0030】また、反応炉の下流側には、カーボンナノ

チューブまたはアモルファスナノスケールカーボンチューブの合成反応領域10が備えられており、該合成反応領域10には、原料11を入れた原料仕込み皿12が置かれており、該原料11は加熱装置13で加熱される。

【0031】以下、上記のような製造装置を用いて、気相成長法により、カーボンナノチューブまたはアモルファスナノスケールカーボンチューブを製造する方法の代表例について説明する。

【0032】カーボンナノチューブの製造

- 10 本発明のカーボンナノチューブの製造方法は、炭素源をニッケルからなる熱分解触媒と加熱下接触させて得られる分解物と、金属系触媒及び／又はハロゲン化鉄とを加熱して気相成長法によりカーボンナノチューブを得ることを特徴とする。

- 【0033】上記炭素源としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭素数6～12の芳香族炭化水素、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ヘキサン等の炭素数1～12の飽和脂肪族炭化水素、エチレン、アセチレン等の炭素数2～5の不飽和脂肪族炭化水素等を例示できる。これらは1種単独で使用することも2種以上を組み合わせて使用することもできる。

- 【0034】金属系触媒としては、(a)コバルト、(b)ニッケル、(c)鉄、(d)コバルト、ニッケル、鉄の合金、(e)コバルト、ニッケル、鉄の錯体、例えばフェロセン、(f)酸化鉄等を例示でき、ハロゲン化鉄としては、塩化第1鉄、塩化第2鉄、 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 等の塩化鉄等を例示できる。これらは1種単独で使用することも2種以上を組み合わせて使用することもできる。

- 【0035】炭素源と金属系触媒及び／又はハロゲン化鉄との使用割合は、広い範囲から特に制限されることがなく選択できるが、金属系触媒及び／又はハロゲン化鉄100重量部に対して、炭素源を10～5000重量部程度、特に50～300重量部程度とするのが好ましい。

- 【0036】本発明では、上記金属系触媒及び／又はハロゲン化鉄を粉末状で用い、これを例えば磁製ボート等に薄く広げて敷き詰め、反応炉1の合成反応領域10内に置く。次いで、反応炉1内を、不活性ガス雰囲気中、圧力を 10^{-1}Pa ～200kPa、特に0.1kPa～100kPa程度に調整し、上記金属系触媒及び／又はハロゲン化鉄を500～1000℃程度、特に500～700℃程度に加熱する。従来は、少なくとも800℃～1200℃程度まで加熱する必要があったが、本発明では従来より低い温度で済むため、ランニングコストが抑制できる。

- 【0037】また、このとき、(1)反応炉内の酸素濃度を、反応炉容積をA（リットル）とし酸素量をB（Ncc）とした場合の比 B/A が 1×10^{-10} ～ 1×10^{-1} となる濃度、特に 1×10^{-8} ～ 5×10^{-3} となる濃度に調整することもできる。ここで、酸素量Bの単位である「Ncc」は、気体の25℃での標準状態に換算したと

きの体積(cc)という意味である。

【0038】この場合、酸素の導入方法としては、種々の方法を採用できるが、例えば、反応炉のガス導入口から、酸素5～0.01%程度と残部がアルゴン等の不活性ガスからなる混合ガスを徐々に添加するのが好ましい。

【0039】一方、前炉5内のニッケルからなる熱分解触媒3を500～1000℃程度、特に600～800℃程度に加熱する。

【0040】次いで、炭素源導入口2から炭素源を反応炉1内に導入する。炭素源の導入方法としては、例えば、ベンゼン等の炭素源にアルゴンガス等の不活性ガスをバブリングさせることにより、ベンゼン等の炭素源を担持させた不活性ガスを調製し、該ガスを反応炉のガス導入口から少量ずつ導入すればよいが、この方法に限らず、他の方法を採用してもよい。ベンゼン等の炭素源を担持させた不活性ガスの供給速度は、広い範囲から選択できるが、一般には、反応炉容積1リットル当たり、1～500ml/min程度、特に10～100ml/min程度となるような速度とするのが好ましい。

【0041】その際に、必要であれば、Ar、Ne、He、窒素等の不活性ガスを希釈ガスとして導入してもよい。希釈ガスの供給速度は、広い範囲から選択できるが、一般には、反応炉容積1リットル当たり、1～500ml/min程度、特に10～100ml/min程度となるような速度とするのが好ましい。

【0042】こうして導入された炭素源は、前炉5内のニッケルからなる熱分解触媒3と接触して分解される。

【0043】炭素源が熱分解触媒3と接触して生成した分解された炭素成分は、合成反応領域10に到達し、既に500～1000℃程度に加熱されている金属系触媒及び／又はハロゲン化鉄の存在下でカーボンナノチューブを生成する。この合成反応領域10での反応は、500～1000℃程度、特に500～700℃程度の加熱温度で、通常0.1～10時間程度、特に0.5～5時間程度行うのが好ましい。

【0044】得られるカーボンナノチューブは従来法よりも低温で生成されるので、従来法に比べてランニングコストが低減でき、また、従来法に比べてスス等の炭素成分の副生が抑制されているため、得られるカーボンナノチューブは純度が高いという利点がある。

【0045】上記本発明により得られるカーボンナノチューブは、その形状が柱状であり、外径が0.5～1000nm程度、特に1～50nm程度であり、内径が0.1～500nm程度、特に1～30nm程度であり、長さが5～10000nm程度、特に100～5000nm程度である。また、チューブを構成する炭素からなるチューブ壁の厚さは、0.1～400nm程度、特に1～100nm程度であり、チューブ壁は全長にわたって実質的に均一である。

【0046】また、チューブの炭素部分は、単層カーボンナノチューブであるか、又は、多層カーボンナノチューブである。多層カーボンナノチューブの場合、炭素網面間の平均距離(d002)が0.34nm以下の黒鉛質構造を有するものである。

【0047】また、ハロゲン化鉄を使用した場合は、上記の物性を有するカーボンナノチューブのチューブ壁で囲まれた空間内に、炭化鉄又は鉄が内包されたカーボンナノチューブが得られる場合がある。

10 【0048】アモルファスナノスケールカーボンチューブの製造

上記本発明のカーボンナノチューブの製造法において、ハロゲン化鉄を用い且つ熱分解性樹脂を合成反応領域に存在せしめると、前記WO00/40509に記載されるようなカーボンからなるチューブ壁がアモルファス構造を有するアモルファスナノスケールカーボンチューブが得られる。

【0049】本発明のアモルファスナノスケールカーボンチューブの製造方法は、炭素源をニッケルからなる熱分解触媒と加熱下接触させて得られる分解物、ハロゲン化鉄及び熱分解性樹脂を加熱して気相成長法によりアモルファスナノスケールカーボンチューブを得ることを特徴とする。

【0050】即ち、該製法は、熱分解性樹脂とハロゲン化鉄とを反応炉内のアモルファスナノスケールカーボンチューブ合成反応領域で加熱処理すると共に、炭素源をニッケルからなる熱分解触媒に加熱下に接触させて分解した炭素源を該合成反応領域に供給することを特徴とする。

【0051】熱分解性樹脂としては、熱分解温度100～500℃程度の樹脂が例示でき、例えば、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、四フッ化エチレン-六フッ化プロピレン共重合樹脂(FEP)、四フッ化エチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合樹脂(PFA)、三フッ化エチレン樹脂(PCTFE)、フッ化ビニリデン樹脂(PVDF)等のフッ素樹脂等を挙げることができる。熱分解性樹脂は、フィルム状で使用することもでき、また、粉末状で使用することもできる。粉末状で使用する場合は、その平均粒子径としては、通常0.01～1000μm程度、特に0.01～1μm程度が好ましい。

【0052】ハロゲン化鉄としては、塩化第1鉄、塩化第2鉄、FeCl₂・4H₂O、FeCl₃・6H₂O等を例示できる。これらは1種単独で使用することも2種以上を組み合わせ使用することもできる。ハロゲン化鉄は、通常、平均粒子径0.01～1000μm程度、特に0.01～10μm程度の粉末状で使用するのが好ましい。

【0053】上記炭素源としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭素数6～12の芳香族炭化水素、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ヘキサン等の炭素数1～12の飽和脂肪族炭化水素、エチレン、アセチレン

等の炭素数2～5の不飽和脂肪族炭化水素等を例示できる。これらは1種単独で使用することも2種以上を組み合わせて使用することもできる。

【0054】熱分解性樹脂とハロゲン化鉄との使用割合は、熱分解性樹脂100重量部に対して、ハロゲン化鉄を1～200重量部程度、特に10～100重量部程度とするのが好ましい。

【0055】炭素源の使用量は広い範囲から適宜選択できるが、通常、ハロゲン化鉄及び熱分解性樹脂の合計重量に対して、1～200重量部程度、特に10～100重量部程度であるのが好ましい。

【0056】本発明では、まず、熱分解性樹脂とハロゲン化鉄とを反応炉1の合成反応領域10に導入する。熱分解性樹脂とハロゲン化鉄とを合成反応領域へ導入する場合の態様としては、熱分解性樹脂フィルム上にハロゲン化鉄の粉末を振りかけて原料仕込み皿12に入れて導入する態様、熱分解性樹脂粉末とハロゲン化鉄とを均一混合した混合物を原料仕込み皿12に入れて導入する態様等の種々の態様を採用できる。

【0057】特に、熱分解性樹脂として粉末状のフッ素樹脂、特にPTFEの粉末を使用し、粉末状のハロゲン化鉄、特に粉末状の塩化鉄(FeCl_2 、 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 FeCl_3 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 等)を使用するのが好ましい。

【0058】次いで、反応炉1内を、不活性ガス雰囲気とし、圧力を例えば 10^{-1}Pa ～ 200kPa 程度、好ましくは 10^{-1}Pa ～ 100kPa 程度に調整する。

【0059】次いで、上記ハロゲン化鉄を $500\sim1000^\circ\text{C}$ 程度、特に $500\sim700^\circ\text{C}$ 程度に加熱する。

【0060】ニッケルからなる熱分解触媒を用いない場合でも 650°C 以上の加熱処理のみで、アモルファスナノスケールカーボンチューブを生成させることができるが、この加熱処理のみでは、得られるアモルファスナノスケールカーボンチューブのカーボン壁の厚さを厚くする場合に大量のPTFE等のフッ素樹脂を必要とし、コスト高となる傾向がある。

【0061】これに対して、本発明では、気相成長法を適用して、カーボン壁の厚さを大きくすることが比較的低い温度で且つ低コストで実現できる。そのために、本発明では、次の操作を行う。

【0062】即ち、上記合成反応領域10内の原料(熱分解性樹脂とハロゲン化鉄)を $500\sim1000^\circ\text{C}$ 程度に加熱すると共に、前炉5内のニッケルからなる熱分解触媒3を $500\sim1000^\circ\text{C}$ 程度、特に $600\sim800^\circ\text{C}$ 程度に加熱し、これに炭素源導入口2から導入された炭素源を接触させて分解させる。

【0063】炭素源の導入方法としては、例えば、ベンゼン等の炭素源にアルゴンガス等の不活性ガスをバブリングさせることにより、ベンゼン等の炭素源を担持させた不活性ガスを調整し、該ガスを反応炉のガス導入口から少量ずつ導入すればよいが、この方法に限らず、他の

方法を採用してもよい。ベンゼン等の炭素源を担持させた不活性ガスの供給速度は、広い範囲から選択できるが、一般には、反応炉容積1リットル当たり、 $1\sim500\text{ml/min}$ 程度、特に $10\sim100\text{ml/min}$ 程度となるような速度とするのが好ましい。

【0064】その際に、必要であれば、Ar、Ne、He、窒素等の不活性ガスを希釈ガスとして導入してもよい。希釈ガスの供給速度は、広い範囲から選択できるが、一般には、反応炉容積1リットル当たり、 $1\sim500\text{ml/min}$ 程度、特に $10\sim100\text{ml/min}$ 程度となるような速度とするのが好ましい。

【0065】こうして導入された炭素源は、前炉5内のニッケルからなる熱分解触媒3と接触して分解される。

【0066】炭素源が熱分解触媒3と接触して生成した分解された炭素成分(炭素源の分解物)は、合成反応領域10に到達し、既に $500\sim1000^\circ\text{C}$ 程度に加熱されている熱分解性樹脂由来の炭素成分及びハロゲン化鉄と共に、アモルファスナノスケールカーボンチューブの壁部を形成するのに寄与し、その結果、厚さの増大したカーボン壁を有するアモルファスナノスケールカーボンチューブが生成する。この合成反応領域10での反応は、 $500\sim1000^\circ\text{C}$ 程度、特に $500\sim700^\circ\text{C}$ 程度の加熱温度で、通常0.1～10時間程度、特に1～5時間程度行うのが好ましい。

【0067】また、上記のアモルファスナノスケールカーボンチューブの製造において、必要であれば、反応炉1の最下流側に銅金属20を設置することもできる。銅金属20を設置することにより、銅金属上にアモルファスナノスケールカーボンチューブが生成する。本発明に従って銅金属上に生成したアモルファスナノスケールカーボンチューブは、銅金属を用いない場合に比べて内径が細径化している。

【0068】銅金属としては、板状物、網状物、粉体等を例示できる。特に、表面積が大きいほど目的物が成長する場所が増大し、収量が増大するので、銅金属としては表面積が大きいもの、例えば、銅製の網状物、粉体等であるのが好ましい。

【0069】銅金属の使用量は、特に限定されず広い範囲から適宜選択すればよいが、ハロゲン化鉄と熱分解性樹脂との合計重量1g当たり、銅金属の表面積が $10^{-1}\sim0.1\text{m}^2$ 程度、特に $10^{-1}\sim10^{-1}\text{m}^2$ 程度であるのが好ましい。

【0070】前記合成反応工程において、熱分解触媒3と接触して生成した分解された炭素成分、 $500\sim1000^\circ\text{C}$ 程度に加熱されている熱分解性樹脂由来の炭素成分及びハロゲン化鉄が、厚さの増大したカーボン壁を有するアモルファスナノスケールカーボンチューブを生成する反応を行っている間は、前記銅金属も加熱するのが好ましく、銅金属の加熱温度としては、例えば、 $400\sim1050^\circ\text{C}$ 、特に $420\sim900^\circ\text{C}$ 程度であるのが好

ましい。

【0071】上記本発明で得られるアモルファスナノスケールカーボンチューブは、その形状が柱状であり、且つ、直線状であって、外径が0.5～1000nm程度、特に1～50nm程度であり、内径が0.1～500nm程度、特に1～30nm程度であり、長さが5～10000nm程度、特に100～5000nm程度である。また、チューブを構成する炭素からなるチューブ壁の厚さは、0.4～400nm程度、特に1～100nm程度であり、チューブ壁は全長にわたって実質的に均一である。また壁部を構成する炭素材は、通常、アモルファス構造、特に、CuK α のX線を照射するX線回折法により炭素網面間の平均距離(d002)が0.354nm以上のアモルファス構造を有している。

【0072】本発明のアモルファスナノスケールカーボンチューブの形状を表す一つの用語である「直線状」なる語句は、次のように定義される。即ち、透過型電子顕微鏡により本発明のアモルファスナノスケールカーボンチューブを含む炭素質材料を200～2000nm四方の範囲で観察し、像の長さをWとし、該像を直線状に伸ばした時の長さをW ϕ とした場合に、比W/W ϕ が、0.8以上、特に、0.9以上となる形状特性を意味するものとする。

【0073】本発明により得られるカーボンナノチューブ及びアモルファスナノスケールカーボンチューブ等のナノスケールカーボンチューブは、例えば、水素吸蔵、ガス吸蔵、電子放出材料、帯電材料、補強材等の分野で有利に使用できる。

【0074】また、チューブ壁に囲まれた空間部に金属化合物又は金属が内包されているカーボンナノチューブは、電子放出材料、磁性材料、帯電防止材、補強材、磁性配向を利用した材料等の分野等で有用である。

【0075】

【実施例】以下実施例及び比較例を掲げて本発明を詳述するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではなく、本発明の原理を逸脱することなく種々の変更を加えることができる。

【0076】以下の実施例及び比較例において、得られたカーボンナノチューブ又はアモルファスナノスケールカーボンチューブの性状は次の方法により確認した。

【0077】純度

生成した炭素質生成物を電子顕微鏡(SEM)観察し、100の視野におけるカーボンナノチューブ又はアモルファスナノスケールカーボンチューブの存在確率の平均値を求めて、純度とした。

【0078】外径

電子顕微鏡(SEM)において、100の視野を観察し、カーボンナノチューブ又はアモルファスナノスケールカーボンチューブの各視野での外径の平均値を計算し、該平均値の最小値から最大値までの範囲を示した。

【0079】内径

電子顕微鏡(SEM)において、100の視野を観察し、カーボンナノチューブ又はアモルファスナノスケールカーボンチューブの各視野での内径の平均値を計算し、該平均値の最小値から最大値までの範囲を示した。

【0080】チューブ壁厚さ

電子顕微鏡(SEM)において、100の視野を観察し、カーボンナノチューブ又はアモルファスナノスケールカーボンチューブの各視野でのチューブ壁の厚さの平均値を計算し、該平均値の最小値から最大値までの範囲を示した。

【0081】長さ

SEMにおいて、100の視野を観察し、カーボンナノチューブ又はアモルファスナノスケールカーボンチューブの各視野での平均値を計算し、該平均値の最小値から最大値までの範囲を示した。

【0082】直線性

SEMにおいて、100の視野を観察し、カーボンナノチューブ又はアモルファスナノスケールカーボンチューブ像の長さを200～2000nmの範囲に限定して観察し、カーボンナノチューブ又はアモルファスナノスケールカーボンチューブ像の長さをLとし、そのカーボンナノチューブ又はアモルファスナノスケールカーボンチューブを伸ばした時の長さをL ϕ とした場合に、L/L ϕ の平均値が0.9以上となる場合に「直線状」とであると判定した。

【0083】尚、各実施例及び比較例において得られたカーボンナノチューブ又はアモルファスナノスケールカーボンチューブの壁部の構造は、X線回折測定における(002)回折線のd値(d $_{002}$)を測定することにより確認した。

【0084】実施例1

本実施例で使用した装置は、図1に示すタイプの装置である。平均粒子径5 μ mの粉末PTFE1gと無水塩化第二鉄(FeCl $_3$)1gをミルを用いて均一に混合して原料とし、該原料を30cm 2 のカーボン製皿に高さが均一になるように敷き詰め、銅基板との共存下で炉内に設置した。また、このアモルファスナノスケールカーボンチューブ合成反応領域の真空吸引側の反対側(上流側)に前炉を設け、その内部中央にニッケル網(ニッケル線の太さ:0.1mm、方形網目の一辺の長さ:70 μ m)を設置した。

【0085】炉内を50Paまで減圧し、原料部温度を500 $^{\circ}$ C、銅基板温度を800 $^{\circ}$ Cに設定し焼成するとともに、前炉を800 $^{\circ}$ Cに設定した上でベンゼンを導入し、アモルファスナノスケールカーボンナノチューブを含む炭素質生成物を銅基板上に0.3g得た。

【0086】SEM観察の結果、得られたアモルファスナノスケールカーボンナノチューブは、純度80%、外径30～60nm、内径5～10nm、長さ500～2000nmであり、直線状

であった。また、該アモルファスナノスケールカーボンナノチューブのカーボン壁の厚さは約12.5～25nmであった。

【0087】比較例1

ニッケル網を用いない以外は実施例1と同様にして、アモルファスナノスケールカーボンナノチューブを含む炭素生成物を銅基板上に0.2g得た。

【0088】SEM観察の結果、得られたアモルファスナノスケールカーボンナノチューブは、純度80%、外径10～40nm、内径5～10 nm、長さ500～2000nmで、共に直線状であった。該アモルファスナノスケールカーボンチューブのカーボン壁の厚さは約2.5～15nmであった。

【0089】上記実施例1と上記比較例1との対比から、本発明に従い、実施例1のようにニッケル網を用いて炭素源を分解した場合は、比較例1のようにニッケル網を用いない場合に比し、カーボン壁の厚さが大きくなることが判る。

【0090】実施例2

触媒として、無水FeCl₃（関東化学株式会社製）0.5gを磁製ボート内に薄く広げて敷き詰める。これを石英反応管からなる炉内中央に設置し、炉内を圧力50Paまで減圧する。600℃まで減圧のまま昇温する。600℃に到達した時点で、アルゴンを導入し、圧力を60kPaに制御する。

【0091】一方、ニッケル網を中央に設置した前炉を600℃に加熱した。次いで、炭素源として、ベンゼン槽にアルゴンガスをバブリングさせて揮発したベンゼンとアルゴンとの混合ガスを、反応炉容積1リットル当たり、50ml/minの流速で前炉内に導入し、希釈ガスとしてアルゴンガスを20ml/minの流速で導入する。こうして、ニッケル網でベンゼンを分解した。合成反応領域において、600℃の反応温度で30分間反応させることにより、触媒上に80mgのカーボンナノチューブを含む炭素質生成物を得た。

【0092】SEM観察の結果から、得られたナノスケールカーボンチューブは、直径15～40nm、長さ4～5ミクロンで直線性の高いものであった。また、得られたナノスケールカーボンチューブの純度は、70%であった。

【0093】比較例2

ニッケル網を用いない以外は実施例2と同一の操作を行った。しかし、炭素生成物は得られなかった。

【0094】上記実施例2及び比較例2の対比から、ナ

ノスケールカーボンチューブの合成反応温度が600℃と低い場合は、比較例2のようにニッケル網を用いないときはナノスケールカーボンチューブが得られないのに対して、実施例2のようにニッケル網を用いて炭素源を分解することによりナノスケールカーボンチューブが生成することが判る。

【0095】

【発明の効果】本発明によれば、次の優れた効果が奏される：加熱したニッケルに有機化合物を接触させることで、熱分解炭素成分を発生させることにより、ナノスケールカーボンチューブの合成の際に、従来法よりも低い温度で反応を行うことができる。

【0096】反応の低温化により、低コスト化が図れ、スス発生抑制が可能となり、純度を向上させる等の利点を得られる。

【0097】また、本発明のアモルファスナノスケールカーボンチューブの製造法においては、ニッケルからなる熱分解触媒を用いているため、得られるアモルファスナノスケールカーボンチューブのチューブ壁厚が大きく、機械的強度が大きい。

【0098】更に、本発明のアモルファスナノスケールカーボンチューブの製造方法において、銅金属を使用すると、銅金属を使用しない場合に比べて、銅基板上に成長したアモルファスナノスケールカーボンチューブの内径が細いため水素等の高いガス吸蔵能が期待でき、また、直線性が高いので高密度パッキングが可能であり、その結果、単位体積当たりの吸蔵能が高くなる。

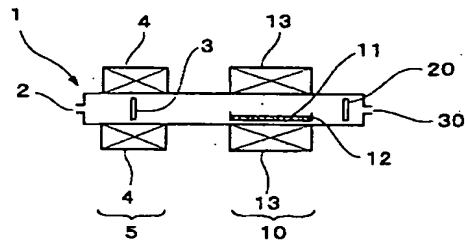
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の製造方法を実施するための装置の一例を示す概略図である。

【符号の説明】

- 1 反応炉
- 2 炭素源導入口
- 3 ニッケルからなる熱分解触媒
- 4 加熱装置
- 5 前炉
- 10 合成反応領域
- 11 原料
- 12 原料仕込み皿
- 13 加熱装置
- 20 銅金属
- 30 吸引口

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

D 0 1 F 9/127

識別記号

F I

B 0 1 J 23/74

テーマコード (参考)

3 2 1 M

(72)発明者 松井 丈雄

京都府京都市下京区中堂寺南町17 京都リ
サーチパーク 株式会社関西新技術研究所
内

F ターム (参考) 4G046 CA02 CA04 CC03 CC08

4G069 AA02 BB02A BB02B BB08A

BB08B BC66A BC66B BC68A

BC68B BD12A BD12B CD10

EA01X EA01Y EA12

4L037 CS03 FA03 FA04 FA05 PA05

PA06 PA11 PA12 PA13 PA28